

JPO/5748

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

CT/JPCO/05748  
10/088170  
27.09.00

REC'D 17 NOV 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 9月16日

EKU

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第261346号

出 願 人  
Applicant(s):

武田薬品工業株式会社

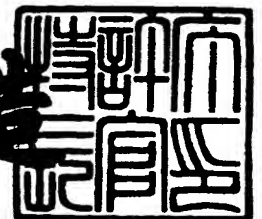
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3089862

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 199131  
 【提出日】 平成11年 9月16日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08G 65/30  
 C08J 11/26

---

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田  
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 児玉 勝久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田  
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 村山 公一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田  
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 熊木 高志

【特許出願人】

【識別番号】 000002934

【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代表者】 武田 國男

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-6779-1498

【選任した代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

---

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分解回収ポリオールの処理法および分解回収ポリオール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を加えることによって処理することを特徴とする、分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 2】 アミン類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を無触媒下において加えることを特徴とする、請求項 1 に記載の分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 3】 アミン類を含有する分解回収ポリオールにオキサイド化合物を加え、80～140℃で加熱することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 4】 アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類のアミノ基 1 当量に対して、オキサイド化合物を、そのオキサイド化合物のオキサイド基が 1.5～3.0 当量となるような割合で加えることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 5】 アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類の含量が、5 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 6】 アミン類を含有する分解回収ポリオールが、ポリエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 7】 ウレタン樹脂を流動化する流動化工程、  
流動化されたウレタン樹脂を加水分解する加水分解工程、および  
加水分解により生成した分解生成物を分離回収する分離回収工程を備えるウレタン樹脂の分解回収方法の、

分離回収工程に適用される、請求項 1～6 のいずれかに記載の分解回収ポリオールの処理法。

【請求項 8】 ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン

類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を加える処理を行なうことによって得られることを特徴とする、分解回収ポリオール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分解回収ポリオールの処理法および分解回収ポリオール、詳しくは、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる分解回収ポリオールを処理する方法、およびその処理法で処理することによって得られる分解回収ポリオールに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護、資源保護の立場からプラスチック材料のリサイクルが強く望まれるようになってきている。車両のシートや家具類のクッション材として使用されるウレタンフォームなどのウレタン樹脂についても、その事情は同じであり、マテリアルリサイクル法、あるいは、ケミカルリサイクル法など種々のリサイクル法が検討され、一部で実用化されつつある。

【0003】

ウレタン樹脂のケミカルリサイクル法としては、例えば、グリコリシス法（グリコール分解法）、アミノリシス法（アミン分解法）、加水分解法などが知られており、低分子量のグリコール類を用いて分解するグリコリシス法が一部で実用化されている。

【0004】

しかし、アミノリシス法および加水分解法では、分解回収されるポリオール中に、出発原料であるポリイソシアネートの間接原料であるポリアミンや、分解剤として使用されるアミン化合物が溶存するため、これらアミン類をそのまま含む分解回収ポリオールを、ウレタン樹脂の原料として再使用に供すると、ポリオールとポリイソシアネートとの正常な反応を阻害して、不良品の発生を招くなどの要因となる。

【0005】

そのため、アミノリシス法および加水分解法では、分解回収されるポリオール中から、これらアミン類を除去する工程が必要となり、例えば、分解回収ポリオールを塩酸などの鉱酸を含む水で洗浄したり、あるいは、塩酸ガスなどを吹き込んで中和し濾過する方法（特開昭55-86814号公報、特開昭57-80438号公報参照）などが提案されている。しかし、前者の方法では、一般にポリオールが親水性であり、水層との分解が困難であること、また、後者の方法では、生成するアミンの塩が結晶化しにくく、濾別が困難であるなどの理由から、未だ実用化されるには至っていない。

#### 【0006】

一方、例えば、車両のシートなどに使用される軟質ポリウレタンフォームは、250～320℃の高温高圧水を用いて加水分解を行なうことで、容易に、出発原料であるポリオールと、出発原料であるポリイソシアネートの間原料であるポリアミンとに、ほぼ完全に分解されることが知られている（例えば、国際公開WO98/34904号公報参照）。このようにして得られる分解物を、真空蒸留処理することにより、ポリアミンをある程度回収することはできるが、分解回収ポリオール中には、やはり少量のポリアミンが残存し、塩基度が高く、そのままでは、ウレタン樹脂の原料として再使用に供することが困難である。また、この場合においても、分解回収ポリオール中に残存するポリアミンを、塩酸などの鉱酸を用いて中和し、塩として除く方法も知られるが、上記したように、ポリアミンの塩は晶出しにくく濾別することが困難である。また、分解回収ポリオール中に、ポリアミンの塩が残存した場合には、そのポリオールの酸価が高くなり、ウレタン樹脂の原料として再使用に供した時には、ウレタン化反応を遅延するなどの不具合を生じる。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかるに、以上に述べたように、アミノリシス法および加水分解法などのケミカルリサイクル法によって得られる分解回収ポリオール中のアミン類を、如何に処理して、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供し得る分解回収ポリオールを得るかが、現在の重要な課題となっている。

【0008】

本発明は、このような課題に鑑みなされたもので、その目的とするところは、分解回収ポリオールを、そのポリオール中に含まれるアミン類を除去せずとも、簡易な処理によりアミン類の活性を低減することによって、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供し得る、分解回収ポリオールの処理法、およびその処理法で処理することによって得られる分解回収ポリオールを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の分解回収ポリオールの処理法は、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を加えることによって処理することを特徴としている。

【0010】

また、本発明の分解回収ポリオールの処理法においては、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を無触媒下において加えることが好ましく、また、アミン類を含有する分解回収ポリオールにオキサイド化合物を加え、80～140℃で加熱することが好ましい。

【0011】

さらに、本発明の分解回収ポリオールの処理法においては、アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類のアミノ基1当量に対して、オキサイド化合物を、そのオキサイド化合物のオキサイド基が1.5～3.0当量となるような割合で加えることが好ましく、また、アミン類を含有する分解回収ポリオール中のアミン類の含量が、5重量%以下であることが好ましい。また、アミン類を含有する分解回収ポリオールとしては、ポリエーテルポリオールが挙げられる。

【0012】

そして、このような分解回収ポリオールの処理法は、ウレタン樹脂を流動化する流動化工程、流動化されたウレタン樹脂を加水分解する加水分解工程、および加水分解により生成した分解生成物を分離回収する分離回収工程を備えるウレタン樹脂の分解回収方法の分離回収工程に、適用することが好ましい。

## 【0013】

また、本発明は、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を加える処理を行なうことによって得られる分解回収ポリオールをも含むものである。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明の処理法の対象となる分解回収ポリオールは、ポリウレタン樹脂を分解することによって得られるポリオールであって、そのポリオール中にアミン類を含有するものである。

## 【0015】

分解の対象とされるポリウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応により得られる合成高分子化合物であって、例えば、軟質、半硬質あるいは硬質ポリウレタンフォーム、注型あるいは熱可塑ポリウレタンエラストマーなどが挙げられる。また、このようなポリウレタン樹脂を分解する方法は、特に限定されることなく公知の方法でよく、例えば、ケミカルリサイクル法として、アルカリ分解法、グリコリシス法（グリコール分解法）、アミノリシス法（アミン分解法）、加水分解法およびこれらの分解方法が組み合わされた方法などが挙げられる。

## 【0016】

ポリオールは、ポリウレタン樹脂の出発原料となる、水酸基を少なくとも2個以上有する化合物であって、例えば、低分子量ポリオールや高分子量ポリオールなどが挙げられる。

## 【0017】

低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、キシレングリコールなどの低分子量ジオール、例えば、グリセリン、1,1,1-トリス（ヒドロキシメチル）プロパンなどの低分子量トリオール、例えば、D-ソルビトール、キ



シリトール、D-マンニトール、D-マンニットなどの水酸基を4個以上有する低分子量ポリオールなどが挙げられる。

## 【0018】

また、高分子量ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、天然油ポリオール、シリコンポリオール、フッ素ポリオール、ポリオレフィンポリオールなどが挙げられる。

## 【0019】

これらポリオールのうち、高分子量ポリオール、とりわけ、数平均分子量が800～20000程度の高分子量ポリオールが、本発明の処理法の対象とするポリオールとして好適であり、とりわけ、ポリエーテルポリオールが好適である。

## 【0020】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、活性水素基を有する開始剤に、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させることによって得られる、ポリエチレングリコールおよび／またはポリプロピレングリコール（これらのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む）や、例えば、テトラヒドロフランなどの開環重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

## 【0021】

また、ポリオールに含有されるアミン類は、例えば、ポリウレタン樹脂の分解によってポリオールとともに生成されるポリイソシアネートの中間原料としてのポリアミンや、アミノリシス法により分解する際の分解剤としてのアミン化合物などが挙げられる。

## 【0022】

ポリイソシアネートの中間原料としてのポリアミンは、アミノ基を少なくとも2個以上有する化合物であって、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の中間原料であるジアミノジフェニルメタン（MDA）、トリレンジイソシアネート（TDI）の中間原料であるトリレンジアミン（TDA）などの芳香族ジアミン、例えば、キシリレンジイソシアネート（XDI）の中間原料であ

るキシリレンジアミン (XDA)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) の中間原料であるテトラメチルキシリレンジアミン (TMXDA) などの芳香脂肪族ジアミン、例えば、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (IPDI) の中間原料である3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン (IPDA)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) ( $H_{12}$ MDI) の中間原料である4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン) ( $H_{12}$ MDA)、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン ( $H_6$ XDI) の中間原料であるビス(アミノメチル)シクロヘキサン ( $H_6$ XDA) などの脂環族ジアミン、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の中間原料であるヘキサメチレンジアミン (HDA) などの脂肪族ジアミン、および、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI、ポリメリックMDI) の中間原料であるポリメチレンポリフェニルポリアミンなどが挙げられる。

【0023】

また、アミノリシス法により分解する際の分解剤としてのアミン化合物は、例えば、モノアミノ化合物であってもよいが、好ましくは、上記したポリアミンと同様のものが挙げられる。

【0024】

したがって、アミン類が含有される分解回収ポリオールは、より具体的には、例えば、ポリウレタン樹脂が分解されることにより得られる、ウレタン樹脂の出発原料であるポリオールと、同じく出発原料であるポリイソシアネートの中間原料であるポリアミンとの混合物や、さらには、これらと分解剤としてのアミン化合物との混合物などが挙げられる。

【0025】

また、本発明の処理法では、その対象とするポリオール中に、このようなアミン類が、5重量%以下、好ましくは、4重量%、さらに好ましくは、0.1~3重量%の割合で含有されていることが好ましい。アミン類が、この値を超える割合で含有されていると、後述するように、本発明の処理法の処理により生成するアミン類のオキサイド付加体が多くなってしまい、用途によっては再使用に供す

ることができない場合がある。

#### 【0026】

そして、本発明の処理法は、とりわけ、ウレタン樹脂を流動化する流動化工程、流動化されたウレタン樹脂を加水分解する加水分解工程、および加水分解により生成した分解生成物を分離回収する分離回収工程を備えるウレタン樹脂の分解回収方法の、分離回収工程に、好適に適用することができる。

---

#### 【0027】

以下、本発明の処理法を、このようなウレタン樹脂の分解回収方法に適用した例として説明する。なお、図1は、このような分解回収方法を工業的に実施するための装置の一例を示しており、この図1を参照しながら説明する。ただし、図1は概略図であって、ポンプや加熱装置などの附帯手段は省略されている。

#### 【0028】

この分解回収方法の対象となるポリウレタン樹脂は、上記したように、例えば、軟質、半硬質あるいは硬質ポリウレタンフォームや、注型あるいは熱可塑ポリウレタンエラストマーなどであって、より具体的には、これらを、各種の家庭用または産業用の製品として成形加工する際に生ずる切断片および切屑や、これらの製品の使用後の廃品などが対象とされる。なお、これらの製品中に、例えば、繊維、皮革、合成皮革、金属などが多少含まれていても差し支えはないが、処理しやすいように、適宜、所定の大きさに、裁断または粉砕しておくことが好ましい。

#### 【0029】

まず、流動化工程では、投入手段としてのホッパ1から投入されたポリウレタン樹脂を流動化槽2内において流動化させる。流動化させる方法としては、例えば、ポリウレタン樹脂にアミン化合物を作用させるアミノリシス、分散媒中にポリウレタン樹脂を物理的攪拌によって分散させるスラリー化、ポリウレタン樹脂を溶媒で溶解させる可溶化などの方法が挙げられる。好ましくは、アミノリシスが用いられる。

#### 【0030】

アミノリシスでは、液状とされたアミン化合物中に、ポリウレタン樹脂を加え

、約120～220℃、好ましくは、約150～200℃に加熱して、ポリウレタン樹脂を流動化させるようにする。加熱温度がこれより低いと、流動化に時間がかかる場合があり、一方、加熱温度がこれより高いと、アミン化合物の分解や重合が起こり流動化できない場合がある。また、このアミノリシスにおいて用いられる分解剤としてのアミン化合物は、ポリウレタン樹脂の加水分解後に生成するポリアミンであることが好ましい。このようなポリアミンを還流して使用すれば、加水分解後の分離回収が容易となり、またコストの低減を図ることができる。さらに、アミン化合物には、ポリオール化合物を配合してもよい。ポリオール化合物を配合することによって、系中の粘度を低下させて、均一に流動化させることができる。アミン化合物とポリオール化合物とを併用する場合の配合割合は、アミン化合物1重量部に対し、ポリオール化合物が0.5～5重量部の範囲であることが好ましい。ポリオール化合物の配合割合がこれより高いと、ポリウレタン樹脂が良好に流動化しない場合がある。また、用いられるポリオール化合物は、上記と同様の理由により、ポリウレタン樹脂の加水分解後に生成するポリオールであることが好ましい。

#### 【0031】

より具体的には、図1に示すように、後述する脱水槽6と加水分解槽7との途中から、流動化槽2に接続する還流ライン9を設けて、ポリウレタン樹脂の加水分解後により生成するポリアミンおよびポリオールの混合物を流動化槽2内に還流することによって、アミノリシスを行なうようにすればよい。なお、加水分解槽7の下流側のポリアミン回収ラインから流動化槽2に接続する還流ライン10を設けて、ポリアミンのみを還流するようにしてもよく、またはこれら還流ライン9および10を併用するようにしてもよい。

#### 【0032】

このようにして流動化されたポリウレタン樹脂は、次いで、加水分解工程において、加水分解される。なお、流動化工程において流動化されたポリウレタン樹脂中に繊維や金属などが混在している場合には、図1には示していないが、必要により濾過手段などを用いて、これら繊維や金属などを除き、その後、加水分解工程に移行することが好ましい。

## 【0033】

加水分解は、加水分解槽 3 内において、例えば、給水槽 4 から供給される超臨界水または高温高压水を用いて、200～400℃、好ましくは、250～320℃で、この温度域で水が液状を保ち得る以上の圧力下において行なわれる。この温度より低いと、分解速度が遅い場合があり、一方、この温度より高いと、生成するポリオールあるいはポリアミンの分解または副反応が生じる場合がある。

使用される水の重量は、例えば、流動化されたポリウレタン樹脂 1 重量部あたり、0.3～10.0 重量部（以下「加水比」という。）であることが好ましく、加水比が、0.3～5.0 であることがさらに好ましい。加水比がこれより低いと、分解が不完全となる場合があり、一方、加水比がこれより高いと、エネルギーロスが大きく不経済となる場合がある。なお、加水分解時に、少量のアルカリ金属水酸化物やアンモニアなどを触媒として用いてもよい。

## 【0034】

そして、この加水分解により、流動化されたポリウレタン樹脂は、その出発原料であるポリオールと、出発原料であるポリイソシアネートの中間原料であるポリアミンとに分解される。

## 【0035】

次いで、得られた分解生成物を分離回収工程において、分離および回収するのであるが、その前に、加水分解に使用された水、および加水分解により生成した炭酸ガスを除去するために、脱水工程を備えることが好ましい。脱水工程における脱水および脱ガスは、脱水槽 6 内において、例えば、単蒸留、フラッシュ蒸留、減圧蒸留、吸着、乾燥など公知の方法を用いて行なうことができる。好ましくは、フラッシュ蒸留が用いられる。フラッシュ蒸留では、加水分解工程において高压となっている水および炭酸ガスを、圧力調節弁 5 などを用いて、大気圧下に開放するのみの簡易な操作により、水および炭酸ガスを減圧蒸発させることができる。

## 【0036】

次いで、分離回収工程において、水および炭酸ガスが除去されたポリオールとアミン類（このアミン類は、主として出発原料であるポリイソシアネートの中間

原料であるポリアミンであるが、アミノリシスに用いられる分解剤としてのアミン化合物が含まれる。)との混合物から、ポリオールとアミン類とのそれぞれに分離して回収する。この工程において、本発明の処理法が適用される。

【0037】

分離回収工程においては、本発明の処理法を用いて、ポリオールとアミン類との混合物を直接処理してもよいが、好ましくは、まず、分離工程において、粗ポリオールと粗アミン類とに粗分離し、得られた粗ポリオールを、次の処理工程において、本発明の処理法によって処理することが好ましい。

【0038】

分離工程におけるポリオールとアミン類との粗分離は、分離槽 7 内において、例えば、蒸留、抽出、遠心分離、吸着、乾燥など公知の方法を用いて行なうことができる。高分子量ポリオールを回収する場合には、蒸留が好ましく用いられる。蒸留によれば、軽沸分として粗アミン類を、重沸分として粗ポリオールを、それぞれ効率よく分離できる。なお、この分離工程においては、上記したように、ポリオール中に含まれるアミン類の含量が 5 重量%以下となるように粗分離することが好ましい。アミン類の含量が 5 重量%を超えると、上記したように、処理後のポリオール中のアミン類のオキサイド付加体が多くなってしまい、用途によっては再使用に供することができない場合がある。

【0039】

そして、処理工程においては、処理槽 8 内において、本発明の処理法を用いて、粗ポリオール、つまり、アミン類を含有するポリオールを処理する。

【0040】

この処理は、アミン類を含有するポリオールに、オキサイド化合物を加えることにより行なう。アミン類を含有するポリオールに、オキサイド化合物を加えると、オキサイド化合物の有するオキサイド基が、アミン類の有するアミノ基と反応してアミン類のオキサイド付加体が生成され、これによって、アミン類の活性が低減される。

【0041】

なお、オキサイド化合物の有するオキサイド基は、ポリオールの有する水酸基

とも反応可能であるが、オキサイド基に対するアミノ基の反応性が、オキサイド基に対する水酸基の反応性よりも高いため、アミン類を含有するポリオールに、オキサイド化合物が加えられた時には、オキサイド化合物のオキサイド基は、アミン類のアミノ基と選択的に反応する。

## 【0042】

オキサイド化合物は、少なくとも1個のオキサイド基（エポキシ基、すなわち、炭素鎖によって結合されている2原子の炭素と結合する-O-O-原子団）を有する化合物であって、特に限定されることなく公知のオキサイド化合物でよく、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドや、スチレンオキサイド、あるいは、フェニルグリシジルエーテルなどが用いられる。これらオキサイド化合物は、1種または2種以上併用してもよく、分解、分離および回収の条件や、再使用に供する用途などにより、適宜選択される。これらのうち、アルキレンオキサイドが好ましく用いられ、とりわけ、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが好ましく用いられる。

## 【0043】

また、オキサイド化合物を加える量は、ポリオール中のアミン類のアミノ基1当量に対して、オキサイド化合物のオキサイド基が1.5～3.0当量、好ましくは、2.0～2.5当量となるような割合であることが好ましい。この当量より少ないと、アミン類の活性を十分に低減できず、このポリオールをウレタン樹脂の原料として再使用に供した時に、ポリイソシアネートとの正常な反応が進行せず、不良品を生じる場合がある。一方、この当量より多いと、オキサイド化合物のオキサイド基が、アミン類のオキサイド付加体の水酸基やポリオールの水酸基により多く付加してしまい、ポリオールの品質が低下する場合がある。

## 【0044】

また、この処理は、より具体的には、処理槽8内において、窒素ガス雰囲気下、粗ポリオールを攪拌しつつ、上記した割合にてオキサイド化合物を添加すればよく、とりわけ、無触媒下において行なうことが好ましい。無触媒下においては、オキサイド化合物の有するオキサイド基と、ポリオールの有する水酸基および

この処理によって生成するアミン類のオキサイド付加体の水酸基とが、ほとんど反応しないので、アミン類の有するアミノ基に対するオキサイド化合物の有するオキサイド基の選択性をより一層向上させて、オキサイド化合物とアミン類との反応をより定量的に進行させることができる。

## 【0045】

また、この処理では、粗ポリオールにオキサイド化合物を加えた後、80～140℃、さらには、100～130℃で加熱することが好ましい。加熱することにより、ポリオールの粘度を低下させるとともに、オキサイド化合物の有するオキサイド基とアミン類の有するアミノ基との反応を促進して、反応を完結させるための時間を短縮することができる。なお、この処理において、圧力は常圧でもよいが、処理を促進するために、例えば、0.05～0.5MPa程度加圧することが好ましい。

## 【0046】

このような処理によると、分解回収されるポリオールにオキサイド化合物を加えるのみで、アミン類の活性を低減することができ、簡易かつ工業的に実施にすることができ、しかも、このような処理によって得られるポリオールは、ウレタン樹脂の原料として再使用に供しても、アミン類によるウレタン化反応の阻害はなく、また、酸による中和処理のように酸価が高くなってしまうこともないので、品質の高いポリオールとして、各種の分野において再使用に供することができる。

## 【0047】

なお、この処理により得られるポリオールは、ポリオールと、アミン類とオキサイド化合物とが反応したアミン類のオキサイド付加体との混合物となり、かつ、処理前に比べてオキサイド化合物が付加した分、そのOH価が高くなる（例えば、ポリオール中に1重量%のトリレンジアミンが含有されている場合に、プロピレンオキサイドがそのトリレンジアミンに1モル付加した場合には、計算上、そのOH価が約3.1高くなり、また、ポリオール中に5重量%のトリレンジアミンが含有されている場合に、プロピレンオキサイドがそのトリレンジアミンに4モル付加した場合には、計算上、そのOH価が約3.2高くなる。）が、これら



はポリオール品質を特に阻害するものではなく、また、得られたポリオール中のアミン類のオキサイド付加体の組成や割合にもよるが、例えば、従来より電気冷蔵庫などの断熱材の用途として処方される、ポリオール系開始剤のポリオキシアルキレンポリオールと、アミン系開始剤のポリオキシアルキレンポリオールとの混合物からなるポリオールとして、そのまま使用することができる。

---

【0048】

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されるものではない。

【0049】

参考例 1 (ポリウレタンフォームの分解例)

流動化工程：

温度計、攪拌器、および窒素ガス導入管を備えた 2000 ml の 4 つ口フラスコ中に、トリレンジアミン 500 g を仕込み、外部から加熱して 170℃ に昇温した。この液中に、数平均分子量 3000 のポリプロピレントリオールとトリレンジイソシアネート（商品名：タケネート 80、武田薬品工業（株）製）とを用いて発泡された密度が  $25 \text{ kg/m}^3$  の軟質ポリウレタンフォーム 300 g を加え、同温度で 1 時間攪拌し、このポリウレタンフォームを完全に溶解させた。

【0050】

加水分解工程：

次いで、温度計および圧力計を備えた内容量 2000 ml のオートクレーブ中に、上記で得られたポリウレタンフォーム溶解液 500 g と純水 500 g とを仕込み、窒素ガスで置換後、外部から加熱し、270℃ まで加熱した。この時の内圧は 6.7 MPa を示した。この温度において 20 分放置したが、これ以上の昇圧は認められなかった。オートクレーブを室温まで冷却した後、120℃ で窒素ストリッピングにより脱水を行なった。内容物をメタノールで希釈し、GPC で分析した結果、ポリオールの領域については、数平均分子量 3000 のポリプロピレントリオールに相当するピーク以外に高分子量化合物は認められず、また、アミンの領域でもトリレンジアミンに相当するピークのみが認められた。また、

NMRによる分析の結果、分解生成物中には、ウレタン結合や尿素結合が存在しないことが分かった。

#### 【0051】

##### 分離回収工程：

次に、得られた分解液を、 $280^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ torr}$ で薄膜蒸留することにより、トリレンジアミンの除去を行ない、ポリプロピレントリオールを残留液として回収した。トリレンジアミンの除去を行なった後の残留液のOH価は、 $55\text{ mg KOH/g}$ 、トリレンジアミンの含量は、 $2.2\text{ 重量\%}$ 、アミン価は、 $20\text{ mg KOH/g}$ 、粘度は、 $580\text{ mPa}\cdot\text{s}/25^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0052】

##### 実施例 1

##### プロピレンオキサイドによる処理工程：

参考例 1 で回収されたポリプロピレントリオール（残留液） $100\text{ g}$ を、温度計、攪拌器、および冷却管を備えた $500\text{ ml}$ のオートクレーブ中に仕込み、外部から加熱して $120^{\circ}\text{C}$ に昇温した。内圧を $0.2\text{ MPa}$ に調節し、この残留液中にプロピレンオキサイド $5.1\text{ g}$ （オキサイド基／アミノ基当量比 $2.5$ ）をポンプを使用して1時間かけて連続添加した。 $120^{\circ}\text{C}$ で30分エージングした後、未反応のプロピレンオキサイドを窒素気流下で留去した。

#### 【0053】

この反応により、プロピレンオキサイドのストリップ後のポリプロピレントリオールは、その重量が $2.2\text{ g}$ 増加した。また、得られたポリプロピレントリオールのOH価は、 $65\text{ mg KOH/g}$ であり、処理前に対して $10\text{ mg KOH/g}$ 増加した。また、その粘度は $600\text{ mPa}\cdot\text{s}/25^{\circ}\text{C}$ であった。これらの物性値から、処理後のポリプロピレントリオールは、ポリウレタンフォームの原料として再使用に供することができるものであることが確認された。

#### 【0054】

##### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の分解回収ポリオール処理法では、分解回収されるポリオールにオキサイド化合物を加えるのみで、アミン類の活性を低減するこ

とができ、簡易かつ工業的に実施にすることができる。しかも、このような処理によって得られるポリオールは、ウレタン樹脂の原料として再使用に供しても、アミン類によるウレタン化反応の阻害はなく、また、酸による中和処理のように酸価が高くなってしまいうこともないので、品質の高いポリオールとして、各種の分野において再使用に供することができる。

---

【図面の簡単な説明】

【図 1】

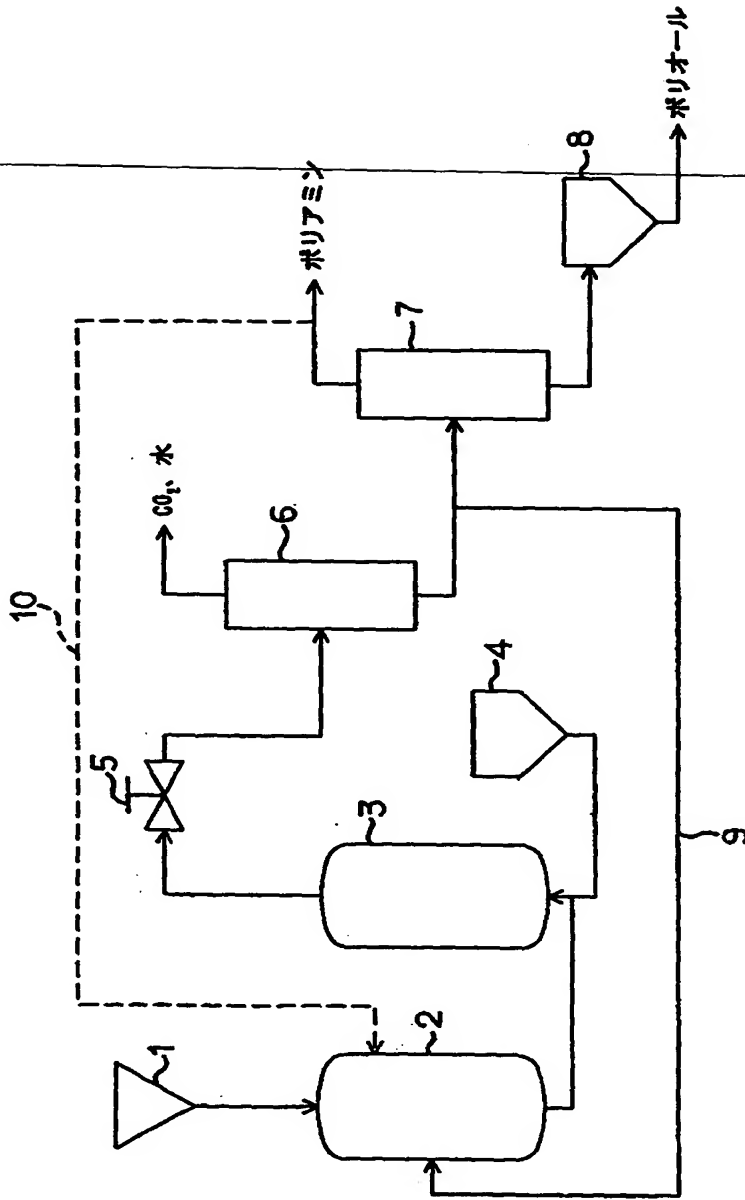
本発明の分解回収ポリオールの処理法が適用される、ポリウレタン樹脂の分解回収方法を工業的に実施するための装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 2 流動槽
- 3 加水分解槽
- 7 分離槽
- 8 処理槽

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分解回収ポリオールを、そのポリオール中に含まれるアミン類を除去せずとも、簡易な処理によりアミン類の活性を低減することによって、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供し得る、分解回収ポリオールの処理法、およびその処理法で処理することによって得られる分解回収ポリオールを提供すること。

---

【解決手段】 ポリウレタン樹脂を分解することによって得られる、アミン類を含有する分解回収ポリオールに、オキサイド化合物を加える。これによって、オキサイド化合物の有するオキサイド基が、アミン類の有するアミノ基と選択的に反応してアミン類のオキサイド付加体が生成され、アミン類の活性が低減される。このような処理は、簡易かつ工業的に実施でき、しかも、得られたポリオールを、ウレタン樹脂の原料として良好に再使用に供することができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

---

1. 変更年月日	1992年 1月22日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
氏 名	武田薬品工業株式会社